

Abstract of CN1365254A

A process is provided for preparing a downstream processable ammonium glyphosate paste, comprising mixing in a suitable vessel (i) particulate glyphosate acid, (ii) ammonia in an amount of about 0.8 to about 1.25 moles per mole of the glyphosate acid, and (iii) water in an amount of about 10 % to about 25 % by weight of all materials being mixed in the vessel, thereby causing a reaction of the glyphosate acid and ammonia that generates heat causing partial evaporation of the water, and forms an ammonium glyphosate paste having a moisture content of about 5 % to about 20 % by weight. A process is also provided for preparing a dry granular herbicidal composition, comprising (a) forming an ammonium glyphosate paste as described above and thereafter, if the moisture content of the paste is greater than about 15 % by weight, applying heat and/or vacuum to reduce the moisture content to about 5 % to about 15 % by weight; (b) thereafter adding to the paste, with mixing, one or more surfactants in a weight ratio of total surfactant to ammonium glyphosate of about 1:9 to about 1:3 to form an extrudable wet mix; (c) extruding the wet mix to form extrudate strands that break to form moist coherent granules; and (d) drying the granules to produce the dry granular composition.

Abstract of CN1365255A

A process is provided for preparing ammonium glyphosate flakes, comprising (a) mixing (i) solid particulate glyphosate acid, (ii) water in an amount of about 0.5 to about 3 parts by weight per part by weight of glyphosate acid, and (iii) a base that supplies ammonium cations, in an amount of about 0.8 to about 1.25 mole equivalents of ammonia per mole of glyphosate acid, to form an aqueous reaction medium; (b) allowing the glyphosate acid to react with the base in the reaction medium to form a reaction product comprising a concentrated aqueous solution of ammonium glyphosate; (c) drying the reaction product by contact thereof with a heated surface to form, primarily by evaporation of water, a solid deposit on the heated surface; and (d) scraping the solid deposit off the heated surface to recover dry flakes of ammonium glyphosate.

Abstract of CN1068008C

Solid N-phosphonomethylglycine or glyphosate acid in "wet cake" form is charged to a suitable mixer/reactor. A stoichiometric equivalent of anhydrous ammonia gas is fed to the mixer for direct reaction with glyphosate acid as it is agitated within the mixer. A water jacket containing circulating water or other suitable heat transfer facilitating means readily known to those in the art is adapted to the mixer

and used to remove heat from the reactor produced by the exothermic reaction. The moisture content of the glyphosate wet cake, the design of the mixer including a preferred close tolerance relation between the inner walls of the reactor and its mixing impellers together with the relative location of the ammonia gas inlet in the mixer/reactor and maintenance of a reaction temperature of about 60°C or below are important process variables. The ammonium glyphosate thereby produced is a highly sorptive, water-soluble powder suitable for end use as a plant growth regulator or as a herbicide without further processing. Due to the highly sorptive character of the reaction product, however, it is particularly well-suited for further formulation to absorb/adsorb an exceptionally high level of adjuvants such as wetting agents, anti-foaming agents and, in particular, surfactants.

Abstract of CN1192743A

Solid N-phosphonomethylglycine or glyphosate acid is charged to a substantially closed system and then partially pre-dried as by continuously recirculating it through a hot air grinding/drying system. A cooled solution of ammonium hydroxide is then metered into and reacted with the partially dried glyphosate acid as it is being recirculated in a manner such that the moisture content of the reaction mass so formed is continuously decreased throughout the reaction. Following completion of the ammonium hydroxide addition, a powdered reaction mass/product having a moisture content of about 2 wt.% is formed. Significantly, at this stage, the ammonium glyphosate product is suitable for end use and it can be readily dissolved in water and immediately used as a herbicide or plant growth regulator. More importantly, however, this product is capable due to its highly sorptive character to be further formulated into a product exceptionally highly loaded with adjuvants and particularly surfactants.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 9/38

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196133.3

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1068008C

[22] 申请日 1996.3.5 [24] 颁证日 2001.3.8

[21] 申请号 96196133.3

[30] 优先权

[32] 1995.6.7 [33] US [31] 08/485,316

[86] 国际申请 PCT/US96/03082 1996.3.5

[87] 国际公布 WO96/40697 英 1996.12.19

[85] 进入国家阶段日期 1998.2.6

[73] 专利权人 孟山都公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 T·M·戴 J·L·吉勒斯皮

R·M·克拉梅尔

[56] 参考文献

EOP256608 1988.2.24 A0.N25/14

EP238240 1987.9.23 A0 N25/12

EP238240 1987.9.23 A0.N25/12

EP256608 1988.2.24 A0 N 25/14

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 杨九昌

审查员 张轶东

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 经由气固反应系统制备草甘膦酸铵的方法

[57] 摘要

“湿块”形式的固体 N-膦酰基甲基甘氨酸或草甘膦酸装载于适当的混合器/反应器。化学计量当量的无水氨气进料至混合器,以便在混合器内搅拌时与草甘膦酸直接反应。将含循环水的水夹套或熟悉此技术的人员已知的其他适当有利热传递的装置装于混合器上,以从反应器去除放热反应产生的热,草甘膦湿块的水份含量,混合器的设计,包括反应器内壁与推进器间优选接近的宽限度关系、与混合器/反应器的氨气入口的相对位置、以及约 60℃ 或低于 60℃ 的反应温度的维持,均为重要之处处理变数。这样产生的草甘膦酸铵为适于作为植物生长调节剂或作为除草剂最终使用而无需进一步处理的高度吸收性的水溶性粉末。然而,由于反应产物高度吸收的特征,特别适于进一步加工以便吸收/吸附出乎意料高水平辅料,如湿润剂、防沫剂、及特别是表面活性剂。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备植毒性草甘膦酸铵粉末的方法，包括通过机械搅拌将无水氨气导入草甘膦酸介质，从而使所述气体与所述酸以均匀地分散的方式反应；和使所述反应温度保持在 60℃ 以下，其中通过调整搅拌速率或气体的导入速率控制从所述反应传走热量，以得到自由流动的粉末状的产物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述草甘膦酸的水分含量至多达约 12 重量%。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述草甘膦酸的水分含量至多可达约 20 重量%，在此情形下，在与所述氨气反应之前，首先干燥使所述水份含量降低到至多达约 12 重量%。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述草甘膦酸的水分含量不少于约 3 重量%。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述草甘膦酸具有的水分含量最高为约 12 重量%，但是不低于约 3 重量%。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述反应在实质上自动清洁的常规混合器中进行。

7. 权利要求 1 的方法，其中通过所述反应产生的反应物料/产物温度维持在约 60℃，并且至少部分通过调整所述氨气与所述酸反应速率来控制。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述反应在基本上自动清洁的常规混合器反应器中进行，而且其中通过所述反应产生的反应物料/产物的温度维持在大约 60℃，并且至少部分通过确保该反应器内壁无产物累积而控制。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述反应在基本上自动清洁的常规混合器/反应器中进行，而且其中通过所述反应产生的反应物料/产物的温度维持于约 60℃，并且至少部分通过两种或多种流程变量的组合对温度加以控制，所述变量包括装设对所述混合器/反应器热转移有利的循环水套或其它已知常规装置、调节所述氨气与所述酸的反应速率以维持所述温度、及确保所述反应器的内壁无产物累积。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述氨气与所述酸以基本上等化学计量反应。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述氨气的所需量等于足以中和大约 95 至约 105% 所述酸的量。

12. 权利要求 6 的方法，其中所述草甘膦酸的含水量最高为大约 12 重量%但是不小于大约 3 重量%，而且其中由所述反应产生的反应物料/产物的温度维持于约 60℃，并且至少部分通过调整所述氨气与所述酸的反应速率来控制。

13. 权利要求 6 的方法，其中所述草甘膦酸的含水量最高为大约 12 重量%但是不小于大约 3 重量%，而且其中由所述反应产生的反应物料/产物的温度维持于约 60℃，并且至少部分通过确保所述反应器内壁无产物累积来控制。

14. 权利要求 9 的方法，其中所述流程变量的组合进一步包括在所述混合器/反应器装设有利于热转移的循环水套或其它常规已知装置。

15. 权利要求 1 的方法，该法包含以下步骤：

(a) 在基本上自动清洁的混合器/反应器中装入定量的草甘膦酸湿块：

(b) 将定量的无水氨气引入到所述反应器中，以便引起所述气体与所述酸间的反应：及

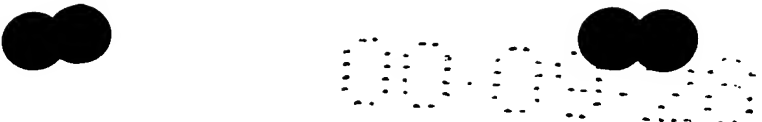
(c) 以维持所述温度至多约 60℃ 的所需水平的方式，控制通过所述反应产生的反应物料/产物的温度。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述草甘膦酸湿块的水分含量至少为约 3 重量%及至多达约 12 重量%，而且其中所述气体与所述酸以基本上等化学计量反应。

17. 权利要求 15 的方法，其中控制所述反应物料/产物的所述温度的步骤进一步包括调整所述氨气引入速率，以维持所述温度于所述的所需水平。

18. 权利要求 15 的方法，其中控制所述反应物料/产物的所述温度的步骤进一步包括在所述混合器/反应器装设有利于热转移的循环水套或其它常规已知装置。

19. 权利要求 15 的方法，其中控制所述反应物料/产物的所述温度的步骤进一步包括：在所述混合器/反应器上装设有利于热转移的循环水套或其它常规已知装置、调整引入所述氨气的速率以维持所述



温度于所述的所需水平、及/或确保所述反应器内壁无产物累积，可以是二种或多种流程的任意组合。

20. 权利要求 15 的方法，其中引入所述氨气的步骤进一步包括在所述反应时确保所述酸均匀地分散所述气体的方法。

说明书

经由气固反应系统制备草甘膦酸铵的方法

背景

5 本发明的领域

本发明涉及干燥、非块状除草剂组合物及该组合物的制法。

更特定言之，本发明涉及直接用氨气与草甘膦酸(glyphosate acid) 反应制备草甘膦酸铵除草剂的方法。反应产物易于及完全溶解于水，并且可用以制备高负载、含辅料的干燥草甘膦组合物。

10 相关技术的说明

N - 膦酰基甲基甘胺酸[$\text{HOOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$], 一般称为草甘膦酸或简称草甘膦，在此技术中已知为非常有效的除草剂。亦已知有机酸草甘膦在水中具有相对低的溶解度。因此，草甘膦一般配制成水溶性盐，特别是配方成单异丙胺(IPA) 盐，以杀灭或控制杂草或植物。草甘膦由密苏里州(美国)圣路易的孟山都公司以注册商标 Roundup[®]，以 IPA 盐 形的水性浓缩物作为商品销售。

草甘膦的各种盐、草甘膦盐的制法、草甘膦的配方、及杀灭与控制杂草与植物的使用方法，分别揭示于1974年3月26日与1983年9月20日颁予约翰E法兰瓦的美国专利3,799,758与4,405,531。揭示草甘膦盐的其它美国专利包括1982年2月16日颁予乔治B拉吉的美国专利4,315,765、1985年3月26日颁予艾萨克巴克尔的美国专利4,507,250、1983年8月9日颁予艾萨克巴克尔的美国专利4,397,676、1984年11月6日颁予麦可P.普利斯比拉的美国专利4,481,026、和1979年2月20日颁予尔哈德J.普瑞尔的美国专利4,140,513。所有以上专利在此全部并入作为参考。

Roundup[®]商标除草剂以水溶性液体浓缩物形态销售。然而，此领域近来努力开发具有 Roundup[®]同等效果的水溶性干燥/固体草甘膦制剂。

促成这些努力的惯常原因是希望固体配方比液体配方在包装、运送、与储存方面可节省成本。如所了解，水性浓缩物包括大量溶剂，增加了包装容器的体积与重量，并且增加了产品制造后输送上市的成本。

较不明显的益处亦存在于制造水溶性、干燥草甘膦的优点中。即，颗粒制剂据信可提供优异的处理特徵(即，控制溢出性)，并且预期非常轻

及运送较方便(经常为手携), 使产物更好地适于远距离地理位置使用。

然而, 制造颗粒状草甘膦制剂需要克服主要与由气态与固体反应物的化合比由相同反应物在溶液中制造产物增加生产成本及相对更加复杂相关的固有缺点。

- 5 含草甘膦盐的固体水溶性组合物的许多制法是已知的。例如, 1991年9月10日颁予 Djafar 美国专利 5,047,079, 揭示了包含掺合异丙胺与熔融表面活性剂以形成基质的植毒素组合物的制法, 此表面活性剂在环境温度下为固体。

- 10 1991年12月3日颁予秦等人的美国专利 5,070,197, 揭示了一种挤制法, 其中布郎斯台德酸, 例如, N - 膦酰基甲基甘胺酸在挤制器中与氢氧化钠紧密地掺合, 制造残余水份含量不大于 10%的粒状挤制物。不涉及挤制法制备干燥草甘膦酸钠组合物的另一方法揭示于 PCT 申请公告 WO 87/04595。

- 15 1993年11月30日颁予坎皮恩等人的美国专利 5,266,553 揭示了噻草平或含羧酸功能基除草剂的干燥、水溶性盐的制法, 该法涉及使用选自包括氨、烷胺、羟基烷胺、硷性碱金属盐及它们的组合的中和碱对盐反复处理。

- 20 1993年5月19日提出并且转让给 productos Osa SACIFIA 的法国专利公告 2,692,439, 大致叙述了包含如 N - 膦酰基甲基甘胺酸单铵盐与湿润剂、表面活性剂及/或粉碎添加剂组合的粉末状或颗粒状植毒性制品。如参考资料所例示, 碳酸铵与草甘膦酸反应衍生单铵盐。

- 25 1994年6月28日颁予莫瑞诺等人的美国专利 5,324,708 揭示了组合物和制备与使用干燥粉状 N - (膦 - 酰基甲基) - 甘胺酸单异丙铵盐与(3 - 氨基 - 3 - 羧基丙基) - 甲烷膦酸之单异丙铵盐一类的非吸湿单铵草甘膦酸盐的相关方法[照抄]。

1994年5月26日公开的 PCT 申请 WO 94/10844, 揭示干燥的草甘膦组合物, 该组合物含 N - 膦酰基甲基甘胺酸特别与磷酸二铵一类的无机或有机、非苛性碱物质, 或与乙酸胍之类的碱性胍盐掺合。

- 30 1990年10月24日公告的 EPO 申请公告 0394211 揭示了包含干燥除草组合物及使用与制造相关方法的发明。更特别地, 此发明涉及借有效量有机聚硅氧嵌段共聚物或氟烃湿润剂增强组合物溶解度。

1990年7月12日公告的 EPO 申请公告 WO 90/07275, 揭示了通过

掺合、盘粒化、干燥、喷射与挤制而制造粒状、水溶性草甘膦组合物的方法。

1992年8月6日公告的PCT申请公告WO 92/12637，揭示了涉及包含实质上未反应的草甘膦、乙酸钠一类的酸受体、与液体或固体表面
5 活性剂的组合物的干燥、水溶性草甘膦。

所有以上专利与公告在此并入作为参考。

此技术显示大量努力已朝向配方组合物及制造与使用干燥草甘膦的相关方法。然而，以上所示之参考资料均未揭示制造干燥、可水分散、水溶性、而且显著非吸湿性草甘膦铵组合物的直接与实用方法，所述组
10 合物通过相对不昂贵与丰富的氨气与固体N-膦酰基甲基甘胺酸反应制备，而能够吸收/吸附出乎意料高水平的辅料。

因此，已知技术并未满足的需求存在于本发明技术领域之中，本发明完成了这些及其它目的。

本发明概要

15 此技术领域未解决的需求被本发明所满足，本发明提供了草甘膦铵干燥除草剂组合物与它的新颖制法，与已知干燥组合物与相关方法相联系的以上讨论过的缺点，通过迄今未知而且未揭示的限制被克服。

依照本发明，将含大约20重量%水份(即，干燥之重量损失或LOD)的“湿块”形草甘膦酸装入诸如常规混合装置一类的适当反应器系统中，
20 当混合器搅拌湿块时，湿块与直接进料至混合器中的化学计量当量的无水氨气反应而被中和。

因为反应放热，希望使用混合器周围装的水外套，或本领域其它已知的常规装置促进反应器系统的热转移，以便散逸反应产生的热，而部分控制反应温度。此外，关于此点，混合器/反应容器之组态，特别是自
25 动清洁特点与氨气入口的安置，已证明为重要之处理变数。还有监测及控制内反应器温度，使得不超过约60℃。

此外，结合起来考虑，在其它的事情中，湿块相对水份含量及往反应中加氨气的速率，亦被发现是影响反应物料可处理性的因素。因此，本发明的重要方面涉及管理所有这些变数，使得热平衡可以控制而产生
30 所需产物的方式。

依照本发明方法产生的草甘膦铵组合物为粉末状，该粉末适于作为植物生长调节剂及/或除草剂最终使用。

更重要的可能是由于高吸附特征，粉状反应物料/产物可进一步配方以吸收/吸附出乎意料高水平的辅料，如湿润剂、防沫剂、及特别是表面活性剂。因此，当如此配方时，形成非常有用及非常希望的辅料负载产物，该产物完全与需要更昂贵起始物质的先有技术方法所得相关产物一样良好。

视情形而定，粉状反应产物或辅料负载产物均可制粒以提供自由流动(即，非结块)、实质上无尘、及水溶性草甘膦铵除草剂及/或植物生长调节剂。

可使用粉状反应产物再进行另一种视情形而定的步骤。例如在包装前粉末可进一步研磨及/或干燥。

本发明得到的重大优点在于它相对简单与反应物的成本相对低。此外，本发明的方法非常有效。就是说，因为氨气与固体草甘膦酸直接反应产生粉末，从而排除了自溶液中分离固体形式草甘膦铵的重要问题。

本发明的详细说明

本发明涉及无水氨气与 N - 膦酰基甲基甘氨酸(草甘膦酸)反应，生成高质量草甘膦酸铵粉末的新颖方法，该产品是用于粒状及/或表面活性剂负载干燥草甘膦组合物生产的主要原料。

直到现在，尚不知道草甘膦酸与氨气反应制造可进一步配方成能吸收/吸附出乎意料高水平辅料的干燥草甘膦酸铵粉末的有效及实用方法。

已发展各种替代与不大有利的方法，通过这些方法制造了干燥、粉末状的草甘膦酸铵以及诸如草甘膦酸钠一类的草甘膦酸碱金属盐。例如，如以上 PCT 申请公告 WO 92/12637 与美国专利 5,070,197 所述，已通过乙酸钠与草甘膦酸反应，或通过氢氧化钠与该酸挤制制造了草甘膦酸钠。

直到现在，草甘膦酸钠颗粒与粉末已提供令人满意的干燥草甘膦组合物。然而，与草甘膦酸铵组合物比较钠碱金属吸湿性高多个数量级，表示它不抗环境湿度。因此认为草甘膦酸钠碱金属作为干燥组合物加工更困难及更昂贵，一旦这样做，这些组合物具有较大粘聚趋势生成不希望的最最终物质的“饼”。

亦由于氨与钠的相对分子量，草甘膦酸钠盐组合物比相应的草甘膦酸铵盐组合物含较低浓度的活性草甘膦。此外，每磅钠阳离子成本远比

得到的等量铵阳离子成本高。因此，草甘膦酸钠组合物比较起来缺点明显。

如前所示，亦已知制造干燥草甘膦酸铵的一些固体/固体反应方法。例如，上述法国公告 2,692,439 所述以草甘膦酸与碳酸氢铵反应据信可产生干燥的草甘膦酸铵组合物。

然而，尽管已知方法使用碳酸氢铵，在此揭示的本发明仍构成了制造干燥草甘膦酸铵的进步。

例如，在实施涉及以固体 N - 膦酰基甲基甘胺酸与无水氨气反应的本发明时，已观察到由碳酸氢铵衍生一磅铵阳离子的成本比由氨气得到等量相同阳离子的成本昂贵几倍。

在草甘膦酸铵的大规模商业制造中，象这种成本差异便可能单独发生影响，支持这里揭示的使用无水氨气作为铵阳离子来源制造固体草甘膦酸铵成为有效的方法。

这里使用的名词“固体”及/或“干燥”表示制剂具有指定形状与体积及抗变形的物理状态。固体可为片、屑、粒、粉等形式。此外，应了解固体制剂可继而溶解于适当的稀释剂，通常和优选为水，并通过喷射或其它常规方法应用于需要植物调节或灭绝的场所。

从技术观点看，几乎不知道有象这里揭示的方法中叙述的关于氨气的使用。若把这一点与本发明的安全的成本有效的及技术简单的氨气方法一块考虑，那么得到的结果是没有预料到的。

氨气与草甘膦酸制造草甘膦酸铵的反应，可能是最不昂贵及最直接可能的化学途径。这是因为该反应包括丰富与相对不昂贵氨气作为最基本的反应物，它以简单的加成方法与草甘膦酸反应。此外，因为反应的化学如此简单，不产生可使反应复杂化的水一类的副产物，象草甘膦酸与氢氧化铵反应中的情形那样需要去除这类副产物。然而，仅管本发明方法之明显优点，已观察到发生于 N - 膦酰基甲基甘胺酸与无水氨气间的反应一般高度放热。因此，实施本发明时，克服之主要因素涉及自反应容器转移热量。若反应系统的热转移低而且难以控制，那么形成的反应产物经常为不希望的“团状”内聚性块及/或“玻状”固体反应块，这就使得难以持续反应。此外，这类产物不适于用作为最终产物，并且不与用于进一步处理的常规制剂装置相容。

因为热转移在氨气与草甘膦酸的反应中扮演如此重要角色，所以发

生发应的反应器以肯定高程度不妨碍从反应器将热转移走的方式来设计就非常重要。

按这种考虑，非常希望混合装置/反应器的混合组件(即，推进器)之边缘与反应器内壁间具有理想的接近宽限度。此乃因为，在反应进行时，反应物料/产物有粘附于反应器内壁的趋势。若推进器与壁之间之宽限度未接近到推进器可连续地自壁刮取产物，那么反应物料/产物将沿反应器内壁形成玻状固体衬里

即使这类玻状产物仅沿反应器壁形成一薄层，也可以起到反应器内部的绝热阻隔作用，降低热转移能力，并且破坏已有热转移装置的作用。

这种情形和与此相联系形成的玻状固体产物完全异于本发明的方法，本发明的方法允许非常希望的特别适于进一步调制的自由流动粉化产物的形成。

因此，按照在此揭示的新颖方法，依照此方法控制草甘膦酸与无水氨气间反应的方法与程度，在保证固体、自由流动(即，未结块)与水溶性/可分散草甘膦酸铵产物的产生方面非常重要，该产物为本发明的特征。

依照本发明的方法，反应物以实质上肯定草甘膦湿块内的氨气均匀分散的方式结合，通过各种处理变数包括加氨气的速度和通过使用此领域技术人员熟知的诸如在反应器周围装循环水套及/或反应器推进器而小心地监测与控制反应温度，使得产生自由流动、易于处理的粉状产物。按照本发明方法，不仅允许在常规装置或对装置稍微修改进行处理，亦产生可用以制造高度负载辅料的干燥草甘膦产物的草甘膦酸铵粉末。

和其它事情一道，本发明人已测定草甘膦酸起始物质的相对水份含量为本发明之重要方面。

实施本发明所需的氨气量等于中和约 95 ~ 105%酸所需的量，可通过熟悉此技术的人员已知的常规分析方法测定，如用 pH 测量。

依照本发明的方法，将含大约 12 重量%及不少于大约 3 重量%水份的草甘膦酸湿块装入诸如常规掺合或混合器中，优选为具有与反应器/混合器内壁达到接近宽限度的推进器的适当的反应器系统中，具有较高水份含量的草甘膦组合物亦可用于本发明的方法，虽然优选为这类组合物首先干燥使水份含量减至优选的范围内。

视情形而定，可加入预先测定量的亚硫酸钠到草甘膦酸中以防止可能形成亚硝基胺。虽然加亚硫酸钠对于实施本发明并非必要，而且也不

影响草甘膦酸与氨气间的反应，但一些政府条规要求这类性质的农业产物亚硝基胺含量低于 1ppm。经验显示，要防止不可接受含量的亚硝胺的存在，加入的亚硫酸钠的有效范围为干燥终产物重量的大约 0.2 至大约 1.0%。

5 一旦草甘膦湿块与视情形而定的亚硫酸钠已装于反应器/混合器中，在搅拌与掺合湿块时，化学计量当量的无水氨气就应直接进料至反应器中。因为反应为放热性，所以诸如循环冷水套或熟悉此技术的人员已知的其它装置一类的适当的热转移装置应装置于反应器系统，以便促进热转移而对反应器内的反应温度提供一些控制。

10 在加氨气的整个步骤中，控制包括加氨气速率与反应温度一类的各种处理变数，使生成自由流动、易于处理及高吸收性粉状草甘膦酸铵产物。

如所了解，此新颖方法可使用常规装置且易于实施，优选设计为实质上自动清洗型，然而，不是这样设计的其它装置亦可使用，只是这时可能诸如间断式的人工刮取样品等手段必须与该此方法配套，以便保持反应器的热转移表面清洁及无产物累积。除非提供这种手段，连续处理，否则反应物料/产物在反应器内壁便形成绝热层，妨碍热转移并导致反应温度不可控制，使产物过热而破坏其所需特徵。

20 本发明人已发现，加氨气到掺合器中与草甘膦酸反应的方式为本发明的非常重要的方面。依照本发明，氨气应以确保气体与草甘膦酸实质上完全与均匀分散的方法引到反应器中。本发明的方案按如下方式实行，当搅拌酸及引入气体时，若氨气引入反应器的入口孔以确保足量酸接触气体方式安置，以便形成作为氨气与草甘膦酸均匀地反应的结果的反应物料/产物。氨气入口不当安置易于生成入口的污塞及/或不希望的
25 “团状”内聚块或固体玻状产物。例如若反应器入口仅允许氨气与少量、局部草甘膦酸反应，则易于形成“热点”，由此来自放热反应的过量局部热累积会使局部反应物料过热。此现象不仅污染此时产生的全部产物，亦可能阻塞气体入口，而引起对处理装置之物理损坏的可能性，及产生氨气散逸之可能性。

30 除了确定的其它处理变数外，已经确定，反应物料温度，至少部分地，是氨气加到反应中的速率的函数。从这点考虑，已确定，为了使有效产物生成最多，希望将反应物料温度维持在大约 60 °C 或更低。

在所公开与所述的处理条件下，氨气与草甘膦酸直接反应生成非常希望的草甘膦酸铵产物，该产物可进一步加工，以吸收/吸附出乎意料高水平辅料。设计包括混合器/反应器构型、起始草甘膦酸相对水份含量、氨气加到反应中的速率与方式、及促进热从反应器容器转移的各种方法等条件，都是为控制反应物料温度，继而确保得到适于进一步处理的可操作粉状产物。

若许多处理变数超出本发明要求范围，则会负面地影响由本发明方法所得的优点。例如，如果让反应物料温度升至高于约 60 °C，那么反应物料/产物的质量就会实质性退化。

以下实施例描述了依照这里叙述的方法制造本发明的组合物的过程。所有百分比都是基于重量计算，除非另有明确地指示。

实施例 1

在包含装有横向流动混合工具、高速切片器、与含循环冷水的水套的 300 公升不锈钢水平混合器/反应器的工厂规模反应器系统中，将 94.6 磅水份测定含量大约 7.4 重量%的、标准级 N - 膦酰基甲基甘氨酸“湿块”装于混合器/反应器中，在此立即混合。

一旦所有之湿块沉积于混合器，0.4 磅固体无水亚硫酸钠视情形亦装于混合器中，并与湿块掺合。

湿块与亚硫酸钠的掺合物然后在混合器/反应器内循环一段时间，使足以得到实质上均匀混合物。

然后经由在混合器/反应器中央配置，可接触最大体积的掺合物的入口，将 8.65 磅无水氨气以约 0.2 磅/分钟的速率引入到反应器中，并且直接与草甘膦酸掺合物反应。温度探针置于反应器内以监测接着发生的放热酸 - 碱反应的温度。部分地通过相关建立的加氨气的速率，维持反应物料温度不超过 60 °C。

一旦得到最终产物，则将产物在真空烤箱中于 50 °C 真空干燥。干燥产物然后以装有 40 目筛的锤磨机研磨。生成的终产物的水份含量不大于 1.0 重量%。

由包括 94.6 磅草甘膦酸(即，含 7.4% LOD 的“湿块”)与 8.65 磅无水氨气的原始反应物，得到理论产率 97 磅含有约 1.0 重量%残余水份的干燥、粉状草甘膦酸铵产物。

按以上实施例得到的产物已证实具有优异的储存与稳定特征。事实

上，已证明适当储存时，例如，在密封的聚乙烯袋中储存，产物实际储存6个月后不降解或不结块。

如以上所部分详细讨论的那样，依照本发明的新颖方法制造的粉状反应物料/产物特别适于进一步加工以吸收/吸附高水平辅料。

- 5 从组合的角度讲本发明的相对简易性，在常规设备中或稍微修改的常规设备中可实施的能力、及由氨气供给铵阳离子的相对低的成本，被认为对粉状反应物料/产物吸收/吸附高水平辅料的能力非常重要。

- 10 虽然特定辅料或辅料组合的选择容易由熟悉此技术人员决定而无需额外的实验，但下示实施例2描述了装载表面活性剂时，粉状反应物料/产物的出乎意料的吸附能力。

实施例2

用实施例1描述的方法形成的粉状反应物料/产物可用于制造含至少可高达约20重量%高含量表面活性剂的草甘膦酸铵干燥制剂。

- 15 为了制造这类高负载产物，将16千克粉状反应物料/产物在Fuji Paudal一类有套分批捏合器中，外套循环水温为约80℃，与4千克聚氧乙烯烷胺表面活性剂及1.4千克水掺合约10分钟。形成的团然后挤制，例如，在装有具有约1毫米直径孔筛的Fuji Paudal双螺挤制器中挤制。得到的挤制物由分离的“通心面状”“短面条”组成，这种短面条不粘在一起而且易于方便地干燥，例如，在Fitz-Aire流体床干燥器中干燥，
- 20 而不形成不希望的大块。

本发明的干燥草甘膦酸铵除草剂当依次溶解或分散于适当稀释剂中，优选为水，并通过喷射或其它常规方法应用于目标植物场所时是有效的。